

389900



389900

COMISION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C.

CLASE 207

SUBCLASE C

PATENTE DE INVENCION

=====

por "Procedimiento para producir bis-fenoles".

a favor de D. José Ma Ventura Ferrero, de nacionalidad española,
con domicilio en Barcelona, C/. Folgarolas, 18 3ª 2ª.

=====

5

MEMORIA DESCRIPTIVA

10

La invención se refiere a un procedimiento para producir bis-fenoles, a partir de fenoles, con hidrógenos sustituidos o sin sustituir, por medio de su condensación con aldehidos o cetonas. Para ello se forma un caldo con el arilo y el aldehido o cetona, al que se le disuelve el catalizador formado por un ácido sulfónico, una mezcla de dicho ácido con un ácido mercaptano o una mezcla de dicho ácido con un alquil-mercaptano. Se mantiene el caldo a una temperatura por debajo de los 150°C, reciclándose al caldo los vapores que hubieren escapado del mismo condensados y deshidratados, o más sencillamente poniendo el sistema a reflujo si la condensación lo permite.

15

Son objeto de esta patente especialmente las condensaciones de: Fenoles, alquil-fenoles, aril-fenoles, naftoles, poli-fenoles etc.. Con.: Acetona, cetonas 2-ona en general, formol, butil-aldehido y aldehidos en general. La reacción es preferible

20

389900



realizarla con un reactor de diseño tal, que permita una fácil regulación de la temperatura del caldo, para lo cual es bastante adecuado un reactor de inox de forma alargada agitado por hélices, con un sistema mixto de refrigeración-caldeo por vapor, dotado de un intercambiador de calor que permita realizar reflujos de los vapores condensados cuando sea necesario. En algunas condensaciones puede ser necesaria la presencia de disolventes, los cuales es muy conveniente que sean lo más inertes posible, recomendando los disolventes alifáticos de bajo punto de ebullición tales como el hexano, heptano, etc. y también en el clorobenceno, el tetracloruro de carbono, el ácido acético y otros, evitando en lo posible los alcoholes que pudieran condensar con los aldehídos o cetonas, para formar polímeros indeseables a la reacción.

Este tipo de reacciones tienen una larga lista de catalizadores de eficacia probada, en general son catalizadores de carácter ácido, puesto que este tipo de reacciones es muy conveniente realizarlas a pH entre 1-3. Entre ellos podemos destacar los ácidos sulfúrico, sulfuroso, sulfónicos, clorhídrico, los demás hidrácidos de los halógenos, haluros y óxidos de boro, aluminio, hierro, zinc, estaño, ácido fosfórico y fosforoso, complejos de los mismos, tio-ácidos orgánicos, mercaptanos en co-catalisis sinérgica con ácidos, etc..

Un buen número de condensaciones entre fenoles y aldehídos o cetonas se vienen realizando industrialmente con ácido clorhídrico debido a una serie de indudables ventajas; sin embargo su fuerza corrosiva hace que su utilización sea técnicamente difícil y cara. También el ácido sulfúrico es catalizador de un gran número de condensaciones, sólo o acompañado de catalizadores auxiliares, pero para el tipo de condensaciones tratado en esta



patente, debe usarse para que sea eficaz, diluido y muchas veces acompañado de ácido acético en calidad de disolvente, y siempre en grandes cantidades, por lo que su ventaja sobre el ácido clorhídrico de ser técnicamente mucho mejor utilizable por su menor capacidad corrosiva, queda compensada por exigir recipientes mucho mayores de materiales tan caros como lo son los aceros inoxidables.

Aunque en algunas patentes se citan los mercaptanos como activadores de las reacciones fenol y aldehidos o cetonas, en ninguna de las que hemos podido estudiar se habla de las razones de su utilización. Tampoco hemos encontrado información sobre su aplicación conjuntamente con los ácidos sulfónicos, objeto de esta patente. Aunque los ácidos sulfónicos se vienen utilizando en un buen número de condensaciones solos, tampoco hemos acertado a hallar información que los recomiende para catalizar condensaciones entre fenoles y aldehidos o cetonas para obtener bis-fenoles, y ello nos parece notable por cuanto son catalizadores relativamente baratos y de muy facil aplicación sin grandes problemas de corrosión.

En nuestro caso, como catalizador principal de condensación usamos dichos ácidos sulfónicos, muy especialmente el toluen-sulfónico, y como catalizador secundario en dosis mucho menores, utilizamos los mercaptanos. A ello nos decidieron una serie de consideraciones teóricas confirmadas mas tarde pragmáticamente. Los mercaptanos poseen una notable capacidad para reaccionar con aldehidos o cetonas para formar tio-éteres, los cuales son facilmente hidrolizables por los ácidos usados como catalizadores principales de condensación. Pensabamos que estos productos intermedios deberían facilitarnos las condensaciones entre fenol y cetonas las cuales quizás podrían desarrollarse en condi-

389900



ciones menos enérgicas de medio ambiente que las producidas por el ácido clorhídrico. Los resultados son el objeto de la invención.

5 Deseamos aclarar que en ocasiones, especialmente cuando se usan disolventes alifáticos, se forman dos fases entre el disolvente y el agua de condensación. Hemos hallado que en estos casos es conveniente utilizar productos humectantes que homogenicen el caldo.

10 Algunos ejemplos, a los que no deben limitarse las reivindicaciones de la patente servirán para ilustrar ésta:

EJEMPLO 1
=====

En un reactor de acero inoxidable de unos 5 litros, provisto de sistema de agitación, control y medida de temperatura, de las válvulas necesarias y de condensador de reflujo, se introducen
15 1500 gramos de un disolvente alifático, 1000 gramos de 2,6 di-ter-butyl-fenol, menos de 400 gramos de formol, un máximo de un 5% ponderal respecto al alquil-fenol de un ácido aril-sulfónico, que puede ser toluén-sulfónico, 1% o ponderal de un ácido alquil-mercaptano y la misma proporción de un producto humectante. Se
20 lleva el caldo a ebullición y se mantiene a reflujo entre 2 y 5 horas; volviendo a introducir los condensados por la parte inferior del reactor en el seno del caldo.

Transcurrido este tiempo, se filtra la masa en caliente, se lava, neutraliza, y se evapora el disolvente, obteniéndose un rendimiento del 90% respecto al alquil-fenol consumido, de un producto de aspecto claro, de punto de fusión superior a 150°C. Que resulta ser 4,4'-Metilen bis (2,6 di-ter-butyl-fenol). La pureza del producto se puede aumentar cristalizándolo, con excelente rendimiento, en alcohol isopropílico, en cuyo caso el p.f. sube
30 a 154-155°C y el producto toma el aspecto de un polvo cristalino

389900



blanco.

EJEMPLO 2

=====

En el mismo reactor se introducen 1.500 gr. de un disolvente alifático, 1.000 gr. de 2-ter-butil-p-cresol, menos de 400 gr. de formol, un máximo de 5% de un ácido aril-sulfónico, 1% de alquil-mercaptano, y la misma proporción de producto humectante que en el caso anterior. Se opera de igual manera, y transcurrido un tiempo entre 2 y 5 horas, se filtra la masa en caliente, se lava y neutraliza, y se pasa finalmente a un cristalizador donde se enfría.

Se obtiene un rendimiento superior al 90%, respecto al alquil-cresol consumido de un polvo cristalino de color blanco, que funde seco a unos 134°C. Que resulta ser 2,2'-metilen-bis (6-ter-butil-p-cresol).

15 EJEMPLO 3

=====

En el mismo reactor se sustituye el alquil-fenol anterior, por otro consistente en 6-ter-butil-m-cresol, operando con iguales cantidades de reactivos y en forma análoga al ejemplo anterior. Cristalizado el producto obtenido, se observa que se trata de un polvo blanco, cristalino, de punto de fusión 110°C, que resulta ser 4,4'-metilen-bis (6-ter-butil-m-cresol). Siendo el rendimiento obtenido de 80% respecto al mono-alquil-m-cresol puesto en obra.

EJEMPLO 4

=====

En el mismo reactor se introduce de nuevo 6-ter-butil-m-cresol y sustituyendo el formol por butil-aldehído se opera en forma análoga a como se ha venido haciendo en los ejemplos anteriores. Se obtiene un rendimiento que alcanza el 90% de un polvo blanco de punto de fusión 210°C.

389900



EJEMPLO 5
=====

En el mismo reactor se sustituye el alquil-fenol y disolvente por 1.500 gr. de fenol y unos 300 gr. de acetona, se disuelve en ellos agitando un 5% ponderal respecto al fenol de ácido sulfónico y 5% de un mercaptano. Se lleva la temperatura de la masa por debajo de los 70°C, condensando y rectificando la acetona que pueda escapar del caldo, y devolviéndola al mismo. Después de menos de 8 horas, la masa se neutraliza y lava varias veces, incluso con vapor para arrastrar las trazas de mercaptanos. Se destilan las cabezas formadas por restos volátiles, agua y algo de fenol, y finalmente se rectifica en continuo el caldo, saliendo por el fondo de la columna una masa blanca que enfriada funde a 155°C, la cual resulta ser 2-2' propano-bis (p-hidroxi-fenil).

En la ejecución práctica del objeto de la presente patente de invención, podrán variar cuantos detalles de tipo manipulativo no afecten, cambiándola o modificándola a su propia esencialidad.

N O T A
=====

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1º.- Procedimiento para la obtención de bis-fenoles consistente en partir de fenoles con hidrógenos sustituidos o sin sustituir y condensarlos con aldehidos o cetonas, formándose así

by

389900



un caldo con el arilo y el aldehido o cetona al que se le disuelve un catalizador ácido formado indistintamente por el ácido toluen-sulfónico, otro ácido sulfónico o por un ácido sulfónico, en catálisis sinérgica con un mercaptano.

5

2º.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BIS-FENOLES.

Consta la presente memoria de siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 3 Abril de 1971

D. José Ma VENTURA FERRERO

p/a. PEDRO SUGRAÑES

P.P.

/y.